

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-260669

(43) 公開日 平成4年(1992)9月16日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/58

識別記号

1 0 2 K

庁内整理番号

8821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号

特願平3-22227

(22) 出願日

平成3年(1991)2月15日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 野田 克敏

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

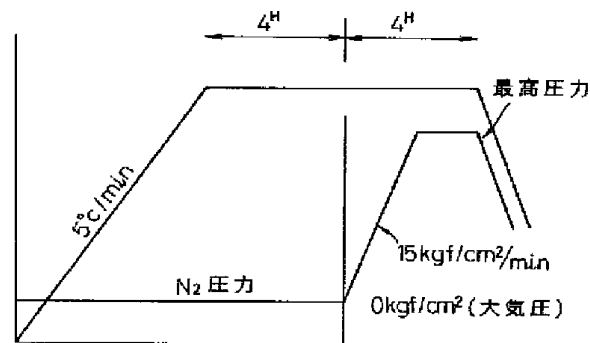
(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54) 【発明の名称】 炭化珪素含有窒化珪素複合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 Si_3N_4 と、焼結助剤として重量比で4:1から1:1の範囲の Y_2O_3 と MgAl_2O_4 を $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%として4~8wt%と、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%としてSiCを10~20wt%とを含む混合粉末を成形し、該成形体を1700~1800℃の範囲の温度まで加熱して予備焼結し、次いで同温度範囲で雰囲気圧力を1000気圧以上に昇圧し、本焼結する。

【効果】 室温から1000℃の曲げ強度が900~1100MPaの範囲で、特に1000℃の平均強度が900MPaを下らない高温高強度の Si_3N_4 -SiC複合体を形状の制約なく得ることができる。



昇温・昇圧スケジュール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si_3N_4 と、焼結助剤として重量比で4:1から1:1の範囲の Y_2O_3 と MgAl_2O_4 を $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%として4~8wt%と、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%としてSiCを10~20wt%とを含む混合粉末を成形し、該成形体を1700~1800℃の範囲の温度まで加熱して予備焼結し、次いで同温度範囲で雰囲気圧力を1000気圧以上に昇圧し、本焼結することを特徴とする炭化珪素含有窒化珪素複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化珪素含有窒化珪素複合体の製造方法に係る。

【0002】

【従来の技術】窒化珪素と炭化珪素との両方の優れた性質を具備した耐熱性構造材料を得ることを目的として、窒化珪素と炭化珪素の複合体の開発が試みられている。一般的には、 Si_3N_4 粉末とSiC粉末の混合粉末をホットプレスされる。また、特開平1-298069号公報では、珪素アルコキシドを加水分解して得られる炭化珪素40wt%以下の Si_3N_4 -SiC混合粉末を1550~1730℃の温度で加圧焼結する方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、 Si_3N_4 -SiC(超微粉)複合材は難焼結性であるので、特殊な原料を用いたり、ホットプレスで強引に焼結させている。特開平1-298069号公報でもアルコキシド加水分解して得られる原料を用い、しかも実施例ではやはりホットプレスを採用している。特殊な原料を使用しなければならないことは不都合であり、またホットプレスを採用する場合には製品形状に制約がある。そこで、本発明は、このように特殊な出発原料を用いたり、ホットプレスなしで Si_3N_4 -SiC複合材を緻密に焼結する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、 Si_3N_4 と、焼結助剤として重量比で4:1から1:1の範囲の Y_2O_3 と MgAl_2O_4 を $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%として4~8wt%と、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ の総重量を100wt%としてSiCを10~20wt%とを含む混合粉末を成形し、該成形体を1700~1800℃の範囲の温度まで加熱して予備焼結し、次いで同温度範囲で雰囲気圧力を1000気圧以上に昇圧し、本焼結することを特徴とする炭化珪素含有窒化珪素複合体の製造方法を提供する。

【0005】本発明の方法の第1の特徴は、焼結助剤として Y_2O_3 と MgAl_2O_4 を用いる点にある。これにより Si_3N_4 -SiC複合体の焼結性が向上する。 MgAl_2O_4 はMgOと Al_2O_3 の混合粉ではなく MgAl_2O_4 粉でなければならな

い。 Y_2O_3 と MgAl_2O_4 は重量比で4:1~1:1の範囲とし、その合計量は $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ の総重量100wt%に対し4~8wt%とする。焼結助剤の量が少ないと緻密に焼結せず、また多すぎると1000℃強度低下の原因になるからである。 Y_2O_3 と MgAl_2O_4 の重量比が4:1より Y_2O_3 が増加すると緻密に焼結せず、1:1よりも Y_2O_3 が減少すると緻密には焼結するがスピネル量が多くなりすぎて1000℃強度が低下する。

【0006】また、 Si_3N_4 、 Y_2O_3 、 MgAl_2O_4 の出発原料はできるだけ微細、高純度であることが望ましい。限定するわけではないが、 Si_3N_4 は粒径0.6μm以下、より好ましくは0.1~0.4μm、純度は金属不純物総量で100ppm以下、 Y_2O_3 、 MgAl_2O_4 は粒径0.6μm以下、より好ましくは0.1~0.4μm、純度は99.9%以上である。

【0007】また、添加するSiC粉末は、 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ の総重量100wt%に対し、10~20wt%の範囲である。 Si_3N_4 に対しSiCを適当量添加することにより、高温強度(例えば1000℃強度)と破壊靱性値が向上するが、添加量が多すぎると緻密に焼結しなくなり、強度、破壊靱性値とも低下する。 Y_2O_3 - MgAl_2O_4 は Si_3N_4 の焼結性を良くするが、反面高温強度が低下する欠点がある。しかし、SiCを添加すると、高温強度が改善される。SiCの添加量が少ないとこの効果が十分でない。SiCは好ましくは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下の粒径で、99.9%以上の純度を有することが望ましい。

【0008】 Si_3N_4 、SiC、焼結助剤の混合、成形は慣用の方法でよく、典型的には300MPa程度の圧力で圧縮成形する。

【0009】本発明の第2の特徴は、焼結方法としてホットプレスではなく、ガス圧焼結、より詳しくは、先ず1700~1800℃の範囲で予備焼結した後、同温度でガス圧を1000気圧以上に昇圧し、本焼結することにある。このホットプレスによらない焼結は、焼結助剤として Y_2O_3 と MgAl_2O_4 を用いたことにより可能にされた。

【0010】焼結温度は1700~1800℃の範囲である。温度があまり低いと十分に焼結せず、一方温度が高すぎると粒成長して室温及び1000℃強度が低下するからである。焼成雰囲気は窒素雰囲気であるが、窒素と不活性雰囲気との混合雰囲気でもよい。本焼結前に、ガス圧焼結を効果的にするため常圧付近で予備焼結して被焼結体を閉気孔化する。閉気孔化の一応の目途として理論密度の90%程度である。予備焼結後、雰囲気圧力を1000気圧以上、通常1000~2000気圧に昇圧し、同じ温度で本焼結する。本発明では、この本焼結により理論密度の98~99%以上まで緻密化することが可能である。1000気圧未満では緻密に焼結しない。そして、本発明はガス圧焼結であるので、ホットプレスのように製品形状に制約がない。

【0011】本発明の方法によれば、室温から1000℃までの4点曲げ強度が900~1100MPaの範囲で、特に1000

℃の平均強度が900MPaを下まわらない高温高強度の Si_3N_4 -SiC 複合体が得られる。

【0012】

【作用】 Y_2O_3 、 MgAl_2O_4 を焼結助剤としたことにより Si_3N_4 -SiC の難焼結材料をホットプレスによらずに高圧力ガス圧焼結で緻密化することが可能になり、かつ Y_2O_3 、 MgAl_2O_4 では高温強度が低下する欠点を耐酸化性に優れるSiCを添加したことにより、特にSiCが Si_3N_4 焼結体の粒界3重点に入ることにより Si_3N_4 焼結体の耐酸化性が向上し、1000℃強度が室温強度に比較して低下しな

【0013】

【実施例】 Si_3N_4 粉末（平均粒径0.2 μm 、金属不純物総量30ppm、 α 化率ほぼ100%）に第2相粒子として炭化珪素（製法；プラズマCVD法、比表面積47 m^2/g 、平均粒径0.03 μm 、純度99.9%、 β 相ほぼ100%）、焼結助剤として Y_2O_3 粉末（平均粒径0.3 μm 、純度99.9%）、 MgAl_2O_4 粉末（平均粒径0.3 μm 、純度99.9%）の添加量を表1に示すような組成で混合（ Si_3N_4 製ボールミル）した各種粉末を200 kgf/cm^2 の圧力で加

圧成形し、その成形体を薄ゴムにつめ真空封入後CIP（静水圧成形）にて3000 kgf/cm^2 の圧力で加圧した。

その後、この成形体を表1に示す条件で N_2 雰囲気中の*

*炉内で焼結させた。昇温速度は5℃/min、最高温度に到達後4時間までは0 kgf/cm^2 （1気圧）の N_2 雰囲気下で、その後表1に示す最高圧力まで毎分15 kgf/cm^2 の昇圧速度で加圧し、最高温度での総保持時間が8時間になるまで加熱・加圧した。この昇温・昇圧スケジュールを図1に示す。これらの焼結体の室温4点曲げ強度（JIS R 1601）、高温4点曲げ強度（JIS R 1604、大気中）及び破壊靱性値（JIS R 1607、SEPB法）を測定して表1に示す結果を得た。焼結体の相対密度はn-ブタノール置換法で求めた嵩密度を理論密度で除して得た値である。残部は気孔率であるが、光学顕微鏡による鏡面研磨面の観察結果からも裏付けられた。曲げ試験のn数は15、破壊靱性値のn数は5で、値はその平均値である。曲げ強度の標準偏差値はいずれの試料も室温で80MPa以下、1000℃で50MPa以下であった。実施例の試料N0.2の焼結体組織をTEMにて詳細に観察した結果、本発明の製造法により炭化珪素粉末は均質に分散しており、炭化珪素は焼結体の窒化珪素の粒界また粒界3重点に存在していることが観察できた。また一部のSiCは Si_3N_4 粒内にも存在していた。

【0014】

【表1】

試料NO	焼結助剤添加量		SiC添加量	加熱温度 [℃]	N_2 圧力 [kgf/cm^2]	曲げ強度[MPa]		破壊靱性値 [$\text{MPam}^{1/2}$]	相対密度 [%TD]
	Y_2O_3	MgAl_2O_4				室温	1000℃		
比較例 1	3.0%	3.0%	0%	1750	2000	1100	840	5.9	99.8
比較例 2	3.0%	3.0%	5%	1750	2000	1070	860	5.7	99.3
実施例 1	3.0%	3.0%	10%	1750	2000	1020	980	6.3	99.2
実施例 2	3.0%	3.0%	15%	1750	2000	1080	1060	6.8	99.2
実施例 3	3.0%	3.0%	20%	1800	2000	980	970	7.1	98.0
比較例 3	4.0%	4.0%	25%	1800	2000	840	580	6.4	96.1
比較例 4	1.5%	1.5%	10%	1800	2000	570	260	3.3	91.2
実施例 4	3.0%	1.0%	10%	1800	2000	920	900	5.8	98.6
実施例 5	2.0%	2.0%	10%	1800	2000	940	950	5.9	98.9
実施例 6	4.0%	1.0%	15%	1800	2000	970	940	6.1	98.1
実施例 7	3.0%	3.0%	15%	1750	2000	1080	1060	6.8	99.2
比較例 5	2.0%	4.0%	15%	1800	2000	990	610	6.2	98.1
実施例 7	6.0%	2.0%	15%	1750	2000	970	940	6.0	98.8
実施例 8	4.0%	4.0%	15%	1750	2000	1090	930	5.8	99.4
比較例 6	5.0%	5.0%	15%	1700	2000	1050	600	6.6	99.4
実施例 2	3.0%	3.0%	15%	1750	2000	1080	1060	6.8	99.2
実施例 9	3.0%	3.0%	15%	1750	1000	1060	1010	6.7	99.0
比較例 7	3.0%	3.0%	15%	1750	500	870	510	5.1	96.5
比較例 8	3.0%	3.0%	15%	1650	2000	740	470	4.2	94.4
実施例 9	3.0%	3.0%	15%	1700	2000	1020	920	6.4	98.6
実施例 2	3.0%	3.0%	15%	1750	2000	1080	1060	6.8	99.2
実施例10	3.0%	3.0%	15%	1800	2000	980	930	6.1	98.0
比較例 9	3.0%	3.0%	15%	1850	2000	670	510	7.3	99.5

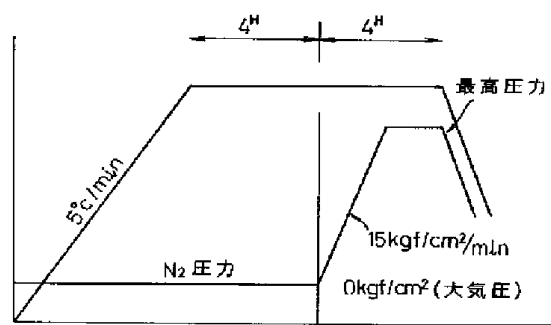
【0015】

【発明の効果】 Si_3N_4 -SiC 複合体において高温強度が向上し、かつ製品形状の自由度が拡大する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の焼結の昇温・昇圧スケジュールを示す図である。

【図1】



昇温・昇圧スケジュール

PAT-NO: JP404260669A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04260669 A
TITLE: PRODUCTION OF SILICON NITRIDE
COMPOSITE MATERIAL CONTAINING
SILICON CARBIDE
PUBN-DATE: September 16, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NODA, KATSUTOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP03022227
APPL-DATE: February 15, 1991

INT-CL (IPC): C04B035/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the densification of a hardly sinterable Si₃N₄-SiC material using a high- pressure gas sintering process and to obtain a composite material having high strength at a high temperature without restriction of its shape by using a sintering assistant consisting of Y₂O₃ and MgAl₂O₄ at a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective composite material can be produced by (1) forming a mixed powder containing (A) Si₃N₄, (B) 4-8wt.% (based on Y₂O₃ +MgAl₂O₄+Si₃N₄) of a sintering assistant consisting of Y₂O₃ and MgAl₂O₄ at a weight ratio of (4-1):1 and (C) 10-20wt.% of SiC, (2) heating the formed article at 1700-1800°C to effect the preliminary sintering and (3) increasing the ambient

pressure to $\geq 1,000$ atm at a temperature within the above range without using a hot-press to effect the main sintering of the product. The sinterability of the Si_3N_4 - SiC composite material can be improved by the use of the above sintering assistant to obtain a composite material having high strength at a high temperature, i.e., the four-point bending strength of 900-1,100MPa between room temperature and 1000°C and especially the average strength of $\geq 900\text{MPa}$ at 1000°C . The dense sintering cannot be achieved when the amount of the sintering assistant is too small or the amount of Y_2O_3 is increased beyond the above range. The 1000°C strength is lowered when the amount of the sintering assistant is too high or the Y_2O_3 is less than the above range.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio